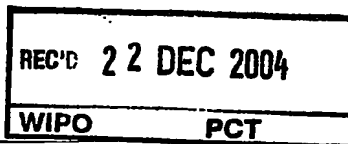


**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 NOV. 2004Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLESIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

CONFIRMATION DE DÉPÔT PAR TÉLÉCOPIE

ENVOYÉ LE 29/09/03

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>29 sept 2003</b> LIEU <b>INPI PARIS F</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>03 11394</b> DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>29 SEP. 2003</b>		<b>1</b> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  SOLVAY (Société Anonyme) Direction Régionale pour la France 12, Cours Albert Ier F-75383 PARIS CEDEX 08 (France)	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) S 2003/36			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2</b> <b>NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3</b> <b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composition contenant un polymère et une polyoléfine greffée, et article fabriqué en mettant en oeuvre une telle composition			
<b>4</b> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> <b>DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		SOLVAY	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Rue du Prince Albert, 33	
	Code postal et ville	1050	Bruxelles
Pays		Belgique	
Nationalité		Belge	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE		Réservé à l'INPI	
LIEU		29 sept 2003	
N° D'ENREGISTREMENT		INPI PARIS F	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		03 11394	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		S 2003/36	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société			
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) SOLVAY (Société Anonyme)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

Composition contenant un polymère et une polyoléfine greffée,  
et article fabriqué en mettant en oeuvre une telle composition

La présente invention concerne un procédé pour la modification de polyoléfines greffées, ainsi que les polyoléfines résultantes.

Un problème que posent souvent les polymères en général, et les polyoléfines en particulier, est leur tenue en fondu insuffisante lors de leur mise en oeuvre par extrusion.

Il est bien connu que la tenue en fondu du polyéthylène (PE) mais surtout, du polypropylène (PP), définie par une viscosité élongationnelle élevée, est insuffisante pour certains types de mise en oeuvre, tels que l'extrusion moulage, l'extrusion soufflage, le thermoformage et le soufflage, en particulier le soufflage

3D. En outre, pour certaines applications telles que le moulage et l'adhésivation par exemple, il peut s'avérer avantageux que la viscosité croisse (et en particulier, de manière exponentielle) en fonction du temps. Ce phénomène s'appelle le durcissement élongationnel (DE).

Des solutions proposées pour résoudre ce problème consistent à ramifier la structure macromoléculaire du PE ou du PP en créant des liaisons covalentes entre les macromolécules. Mais en pratique, les résines ramifiées fabriquées par couplage covalent souffrent toutes d'une tendance à la dégradation des ramifications sous l'influence du cisaillement inhérent à la mise en oeuvre. En outre, une ramification covalente irréversible (ou réticulation) importante entraîne des ruptures d'écoulement limitant la productivité et/ou la qualité du produit fini.

Pour pouvoir augmenter la densité de connexion entre macromolécules sans être limité par la réticulation, il est possible d'apporter une part substantielle des ramifications via des liaisons ioniques réversibles. Ceci permet d'augmenter la tenue en fondu tout en conservant le caractère thermoplastique et permet également, dans des conditions bien choisies, d'obtenir un DE.

Ainsi, la demande WO 00/66641 au nom de SOLVAY décrit un procédé selon lequel une polyoléfine greffée à l'aide d'un carbonyle et/ou d'un anhydride d'acide, préalablement épuré en monomère de greffage « libre » (non greffé) est soumise à neutralisation par au moins un composé comprenant des cations de métaux alcalins, alcalino-terreux et de transition. Ce procédé présente l'avantage

de fournir une résine non réticulée (ayant typiquement une teneur en insolubles dans le xylène à 130°C inférieure au %) et présentant malgré tout un DE élevé. Il présente toutefois l'inconvénient de fournir des résines dont la fluidité est difficile à optimiser, c'est-à-dire. de mener soit à des résines relativement fluides (de MFI relativement élevé), dont la tenue en fondu est insuffisante pour  
5 certaines applications, soit à des résines ayant un MFI trop faible, voire quasi nul, qui ne sont plus aptes à la mise en œuvre par fusion.

En outre, selon une variante préférée de cette invention, le produit fini est épuré en produits de la réaction de neutralisation (acide organique dans le cas de  
10 l'utilisation de sels organiques comme agents neutralisants) par stripping ou par dégazage afin de déplacer l'équilibre de la réaction de neutralisation. Or, la demanderesse a constaté que l'épuration en sous produits de neutralisation était difficile et imparfaite dans le cas des acides organiques tels que l'acide acétique par exemple. Or, l'utilisation de sels métalliques organiques comme agents de  
15 neutralisation donne souvent de bons résultats en terme de durcissement élongationnel. A noter également que certains acides organiques (tels que les acides acétique et lactique par exemple) peuvent mener à une odeur désagréable du produit fini et à des problèmes organoleptiques. Enfin, l'utilisation de sels métalliques organiques induit aussi dans certains cas un jaunissement non  
20 souhaitable d'un point de vue esthétique, jaunissement qui s'accroît lors de mises en œuvre ultérieures.

L'objectif de la présente invention est par conséquent de proposer un procédé pour la modification de polyoléfines greffées présentant des propriétés améliorées en ce qui concerne notamment la tenue en fondu et en particulier, la  
25 viscosité en fondu, et qui permet, dans certains cas, d'améliorer les propriétés organoleptiques, la couleur et l'odeur de ces polyoléfines.

A cet effet, la présente invention concerne un procédé pour la modification d'une polyoléfine greffée avec des groupes acides ou anhydrides par neutralisation au moins partielle de ces groupes avec au moins un agent  
30 neutralisant comprenant un sel organique (1) libérant un acide organique (I) lors de la neutralisation, selon lequel on fait réagir l'acide organique (I) issu de la neutralisation de la polyoléfine greffée avec au moins un sel inorganique (2) [procédé (P)].

Les polymères obtenus par le procédé conforme à la présente invention  
35 [polyoléfines modifiées (B1)] présentent des propriétés améliorées grâce à l'utilisation du sel inorganique (2). En effet, tout d'abord, l'utilisation de ce sel

inorganique (2) permet de remédier aux problèmes de jaunissement susmentionnés. Ensuite, la réaction du sel inorganique (2) avec l'acide organique (I) forme d'une part, un acide inorganique (II) qui peut être partiellement éliminé par stripping ou dégazage, et d'autre part, un sel  
5 organique (3) qui ne perturbe pas la bonne marche du procédé et même, dans certains cas (selon le choix des réactifs : voir ci-dessous), permet de l'améliorer. Le fait d'éliminer l'acide organique du système permet par la même occasion d'éliminer les problèmes organoleptiques. En outre, le fait d'éliminer cet acide déplace l'équilibre de la réaction de neutralisation des fonctions acides ou  
10 anhydrides et donc, favorise cette neutralisation. Cet avantage (déplacement de la réaction d'équilibre) peut même être accentué moyennant le choix de réactifs (sels organique (1) et inorganique (2)) menant à un sel organique (3) qui est éliminé du milieu réactionnel (soit par précipitation, soit par réaction chimique avec certains composés présent dans le milieu réactionnel). Le fait de jouer avec  
15 plusieurs réactifs permet donc aisément de favoriser la réaction de neutralisation. Enfin, la demanderesse a constaté que le fait d'ajouter un sel inorganique après ou en même temps qu'un sel organique permettait de réduire la taille des agrégats résiduels de sel inorganique et ce faisant, d'améliorer les propriétés mécaniques de la polyoléfine modifiée obtenue. Ces agrégats ont en effet  
20 généralement une taille inférieure à 500 nm, voire à 300 nm et même à 100 nm, ce qui est nettement plus fin que les agrégats de sel inorganique obtenus lorsque ledit sel est utilisé seul comme agent de neutralisation.

Les polyoléfines utilisables dans le procédé selon l'invention sont des polymères d'oléfines linéaires contenant de 2 à 8 atomes de carbone telles que  
25 l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 1-hexène et le 1-octène, et elles sont greffées avec des fonctions acides ou anhydrides, par exemple par voie radicalaire. Ces oléfines contiennent de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, plus particulièrement de 2 à 4 atomes de carbone. Elles peuvent être sélectionnées parmi les homopolymères des oléfines précitées et parmi les  
30 copolymères de ces oléfines, en particulier des copolymères d'éthylène ou de propylène avec un ou plusieurs comonomères, ainsi que parmi les mélanges de tels polymères. Les comonomères sont avantageusement choisis parmi les oléfines décrites ci-dessus, parmi les dioléfines comprenant de 4 à 18 atomes de carbone, telles que le 4-vinylcyclohexène, le dicyclopentadiène, le méthylène- et  
35 l'éthylidène-norbornène, le 1,3-butadiène, l'isoprène et le 1,3-pentadiène. La teneur pondérale en unités formées à partir des comonomères dans les

polyoléfines est avantageusement inférieure à 50%, de préférence à 30% et de manière particulièrement préférée à 10% en poids. Il est entendu que par « polyoléfine », on entend aussi bien désigner les polymères tels que décrits ci avant pris isolément que leurs mélanges.

5 De préférence, la polyoléfine est choisie parmi les polymères du propylène et/ou de l'éthylène. De manière tout particulièrement préférée, la polyoléfine est choisie parmi l'homopolymère de l'éthylène, l'homopolymère du propylène, les copolymères de l'éthylène, les copolymères du propylène, les copolymères d'éthylène et de propylène et leurs mélanges (appelées ci-après résines à base de  
10 propylène (PP) et/ou d'éthylène (PE)).

Les résines à base de propylène (PP) sont tout particulièrement préférées.

Selon la présente invention, la polyoléfine greffée est de préférence semi cristalline, c'est-à-dire, qu'elle présente au moins un point de fusion.

Les groupes acides ou anhydrides qui sont greffés sur ces polyoléfines sont  
15 généralement choisis parmi les acides insaturés mono- ou dicarboxyliques et leurs dérivés et les anhydrides insaturés d'acide mono- ou dicarboxyliques et leurs dérivés. Ces groupes comprennent de préférence de 3 à 20 atomes de carbone. On peut citer comme exemples typiques l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide  
20 crotonique, l'acide citraconique, l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride crotonique et l'anhydride citraconique. L'anhydride maléique est tout particulièrement préféré. En particulier, il donne de bons résultats dans le cas des polyoléfines à base de propylène (PP) et/ou d'éthylène (PE).

La quantité de groupes acides ou anhydrides greffés est en général  
25 suffisante pour permettre une amélioration des propriétés (tenue en fondu et DE) de la polyoléfine greffée; elle est généralement supérieure ou égale à 0,01% en poids par rapport aux polyoléfines, voire à 0,02% en poids ou, mieux, à 0,03% en poids. En pratique, cette quantité est toutefois généralement inférieure ou égale à 2,0% en poids, préférentiellement à 1,5% et mieux encore, à 1,0 % en  
30 poids. En effet, le greffage des groupes acides ou anhydrides est généralement initié par un générateur de radicaux dont il vaut mieux limiter la quantité pour éviter d'avoir affaire à une résine trop fluide dans le cas d'un polymère de propylène, ou trop peu fluide dans le cas d'un polymère d'éthylène. A titre de générateur de radicaux usuellement utilisés, on peut citer le peroxyde de  
35 t-butylcumyle, le 1,3-di(2-t-butylperoxyisopropyl)benzène, le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le di(t-butyl)peroxyde et le 2,5-diméthyl-

2,5-di(t-butylperoxy)-3-hexyne. Le 2,5-diméthyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane (DHBP) mène à des polyoléfines greffées donnant de bons résultats dans le procédé selon la présente invention.

Les polymères greffés susceptibles d'être utilisés dans le procédé selon l'invention sont le plus souvent choisis parmi les homopolymères et les copolymères du propylène et/ou de l'éthylène dont l'indice de fluidité (MFI), est supérieur ou égal à 1, de préférence à 5, de manière particulièrement préférée à 10. Le MFI de ces résines est toutefois généralement inférieur ou égal à 5000 dg/min, de préférence à 4000 dg/min, de manière particulièrement préférée à 3000 dg/min. Le MFI ou indice de fluidité en fondu des polyoléfines est mesuré à 230 °C sous un poids de 2,16 kg pour les polymères du propylène selon la norme ASTM D 1238 (1986) et à 190 °C sous un poids de 5 kg pour les polymères de l'éthylène selon la norme ISO 1133 (1991).

Les polyoléfines greffées selon la présente invention contiennent de préférence peu de monomère libre (non greffé), par exemple une quantité inférieure ou égale à 500 ppm, voire à 400 ppm ou mieux, à 200 ppm.

Selon l'invention, la neutralisation des groupes acides ou anhydrides est réalisée par au moins un agent neutralisant comprenant un sel organique. De préférence, ce sel organique est un sel liquide à la température de mise en oeuvre. La demanderesse a en effet constaté que de tels sels donnaient de meilleurs résultats d'un point de vue réactivité. Des exemples de sels liquides aux températures usuelles de mise en oeuvre sont l'acétate et le formiate de Li (températures de fusion (Tf) respectives de 53-56°C et 94°C), l'acétate de Mg (Tf = 72-75°C), le formiate de K (Tf = 165-168°C), les acétate et stéarate de Zn (Tf = 237°C et 128-130°C), acétate de Cu (Tf = 115°C), les lactate et formiate de Na (Tf inférieure à la température ambiante et égale à 261°C respectivement), les acétate et formiate d'ammonium (Tf = 112-114 et 119-121°C). L'acétate de Zn et le lactate de Na donnent de bons résultats, et ce en particulier respectivement avec des résines à base de propylène (PP) et d'éthylène (PE).

Dans le procédé selon l'invention, le sel organique et le sel inorganique peuvent être introduits soit en même temps, soit de manière différée. L'introduction simultanée est préférée dans le cas où le sel organique est le lactate de Na, tandis qu'une introduction différée (sel organique puis inorganique) est préférée dans le cas de l'acétate de Zn. En effet, ce dernier est instable en solution aqueuse de pH supérieur à 4 (précipitation de  $Zn(OH)_2$ ) et donc, est de préférence introduit en solution acide et non basique.



La quantité de sel organique ajoutée dépend de sa nature, de la nature de la polyoléfine greffée et de l'utilisation prévue (et donc des propriétés recherchées) de la polyoléfine modifiée. L'homme du métier peut facilement, de manière expérimentale, optimiser la quantité de sel en fonction de ces paramètres.

- 5 Toutefois, le sel organique est généralement utilisé en une quantité de l'ordre de la valeur stœchiométrique par rapport aux groupes acides ou anhydrides. Dans le cas des polymères de propylène, la quantité de sel organique ajoutée sera généralement supérieure ou égale à 0,5 équivalent molaire (éq.mol.) par rapport au nombre de fonctions acides ou anhydrides, voire à 0,75 éq.mol, et dans  
10 certains cas, à 1 éq.mol. Dans le cas des polymères d'éthylène, cette quantité sera généralement inférieure ou égale à 3 éq.mol., voire à 2 éq.mol, et de préférence à 1,5 éq.mol.

- Le sel organique est généralement introduit dans la polyoléfine greffée sous forme de solution aqueuse, ce qui est d'ailleurs particulièrement avantageux  
15 dans le cas des polyoléfines greffées avec des fonctions anhydrides. En effet, l'eau contenue dans cette solution sert alors à l'hydrolyse de cet anhydride en diacide, qui est la forme qui réagit effectivement avec le sel organique pour libérer l'acide organique correspondant.

- Le sel inorganique (2) qui sert à capter l'acide organique (I) dans le  
20 procédé selon l'invention est de préférence, comme expliqué auparavant, choisi en fonction de la nature du sel organique (1) et de l'acide organique (I) pour donner respectivement un acide inorganique (II) et un sel organique (3) qui sont facilement éliminés du milieu réactionnel. Ainsi, de préférence, on veillera à ce que l'acide inorganique (II) soit un acide très volatile et/ou instable, qui se  
25 décompose à la température de mise en œuvre pour libérer au moins un gaz (comme l'acide carbonique par exemple) et ce faisant, déplacer l'équilibre de la réaction entre l'acide organique (I) et le sel inorganique (2). De même, on veillera de préférence à ce que le sel organique (3) soit éliminé du milieu réactionnel par un moyen quelconque (il peut par exemple soit être insoluble à la  
30 température de mise en œuvre, soit être identique au sel organique (1), auquel cas il réagira avec les fonctions acides ou anhydrides non encore neutralisées de la polyoléfine greffée ....).

- Les sels inorganiques (2) peuvent être liquides à la température de mise en œuvre ; toutefois, de bons résultats ont été obtenus avec des sels solides. Des  
35 sels inorganiques qui conviennent bien pour le procédé selon l'invention sont les carbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux et de terres rares, et en

particulier, les carbonates de Na et K. Le carbonate de Na donne de bons résultats et ce en particulier lorsque le sel organique utilisé est l'acétate de Zn ou un lactate de Na. Il permet notamment de remédier aux problèmes organoleptiques et de diminuer le jaunissement de manière particulièrement efficace.

La quantité de sel inorganique (2) ajoutée doit être suffisante pour neutraliser l'acide organique libéré. Ainsi, on ajoutera de préférence une quantité inférieure ou égale à 5 éq.mol., voire à 4 éq.mol, et de préférence à 3 éq.mol par rapport au nombre de fonctions acides ou anhydrides de la polyoléfine greffée.

Le sel inorganique (2) est de préférence également introduit dans la polyoléfine greffée sous forme de solution aqueuse, toujours pour bénéficier de l'effet d'hydrolyse de l'eau sur les fonctions anhydrides, le cas échéant.

On veillera à optimiser la concentration des solutions aqueuses de sels organique et inorganique de manière à éviter la précipitation de particules solides dans le dispositif d'introduction de ces solutions dans la polyoléfine greffée tout en limitant au maximum la quantité d'eau (car celle-ci doit être éliminée par la suite).

Pour réaliser le procédé selon la présente invention, on peut utiliser tous les dispositifs (« réacteurs ») connus à cet effet. Ainsi on peut travailler indifféremment avec des malaxeurs de type externe ou interne, ou des malaxeurs statiques. Les malaxeurs de type interne sont les plus appropriés et parmi ceux-ci les malaxeurs discontinus BRABENDER® et les malaxeurs continus, tels que les extrudeuses, qui sont principalement constituées d'au moins une vis tournant dans un fourreau. Dans le procédé selon l'invention, l'extrudeuse susceptible d'être utilisée peut être monovis, bi-vis contra- ou co-rotative, de type auto-nettoyante... Les extrudeuses bi-vis auto-nettoyantes donnent de bons résultats.

Une extrudeuse dans le sens de cette variante de la présente invention comporte au moins, dans l'ordre, les parties suivantes : une zone d'alimentation, une zone de fusion, une zone d'injection de réactifs, une zone d'homogénéisation/réaction, une zone de dégazage et une zone d'évacuation de la matière fondue. De manière préférée, la zone de dégazage comporte deux événements : un premier pour un dégazage sous pression atmosphérique et un second pour un dégazage plus poussé, sous vide. De préférence, ce dernier dégazage se fait sous un vide poussé, par exemple inférieur à 10 mbar, voire à 5 mbar une valeur maximale de 2 mbar donnant de bons résultats. Le sel organique est

généralement introduit dans la zone d'injection et dans le cas d'une introduction différée de sel inorganique, celui-ci est avantageusement introduit entre les deux événements de dégazage. La zone d'évacuation peut en outre être suivie d'un dispositif de granulation ou d'un dispositif donnant à la matière extrudée une  
5 forme donnée (film par exemple).

Une extrudeuse particulièrement préférée pour la réalisation du procédé selon l'invention est constituée d'un alliage résistant à la corrosion. Un alliage particulièrement préféré est un alliage constitué majoritairement de nickel ou de cobalt.

10 Dans le procédé selon l'invention, les sels organique et inorganique sont introduits dans la ou les zones d'injection par tout dispositif connu. De préférence, ils sont introduits en utilisant un injecteur haute pression qui est de préférence à base d'un alliage résistant à la corrosion tel que décrit ci-dessus.

Dans le procédé selon l'invention, la polyoléfine greffée peut être  
15 alimentée au réacteur choisi par tout moyen connu. Dans le cas d'une extrudeuse, elle peut être alimentée dans la zone d'alimentation par un doseur gravimétrique. Alternativement, elle peut être alimentée sous forme fondue via une autre extrudeuse, par exemple celle dans laquelle on a réalisé le greffage par extrusion réactive. Enfin, le greffage par extrusion réactive et la modification de  
20 la polyoléfine greffée peuvent avoir lieu dans une même extrudeuse. Toutefois, ces deux dernières variantes présentent l'inconvénient de réduire les débits de production, la purification de la polyoléfine greffée en monomère libre devant alors se faire en ligne, le cas échéant.

La température à laquelle se déroule le procédé selon l'invention est  
25 généralement supérieure à la température de fusion et inférieure à la température de décomposition de la polyoléfine greffée et de préférence, supérieure à la température de fusion du sel organique dans la zone où celui-ci réagit avec la polyoléfine greffée. Cette température sera en général d'au moins 180 °C, le plus souvent au moins 190 °C, en particulier au moins 200 °C. Généralement on  
30 travaille à une température ne dépassant pas 400 °C, le plus souvent pas 300 °C et plus particulièrement pas 250 °C.

La durée nécessaire pour effectuer le procédé conforme à la présente est généralement de 10 secondes à 10 minutes, voire de 30 secondes à 5 minutes.

Au cours du procédé, on peut incorporer à un moment quelconque un ou  
35 plusieurs additifs usuels des polyoléfines, tels que par exemple des agents stabilisants, des additifs anti-oxydants, des agents antistatiques, des colorants

organiques ou minéraux et des matières de charge, etc. pour autant qu'ils n'interfèrent pas avec la neutralisation des groupes acides ou anhydrides. De préférence, et justement pour éviter cette interférence, dans le cas où le procédé a lieu en extrudeuse, le ou les additifs éventuels seront ajoutés après le second  
5 dégazage, juste avant la sortie.

Dans une forme préférée du procédé selon l'invention, au moins un stabilisant est ajouté pendant le procédé. De préférence, le stabilisant mis en œuvre dans cette variante du procédé selon la présente invention est choisi parmi les composés comprenant un groupement phénol stériquement encombré, parmi  
10 les composés phosphorés et parmi leurs mélanges. Il s'agit par exemple de substances, telles que le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène, le pentaérythrityle tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionate), le tris-(2,4-di-t-butylphényl)phosphite ou du mélange de pentaérythrityle tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionate) et de tris-  
15 (2,4-di-t-butylphényl)phosphite, de préférence en quantités égales. Le stabilisant préféré est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène.

La présente invention concerne également des polyoléfines (PO) modifiées à la fabrication desquelles le procédé selon l'invention est particulièrement bien adapté. La demanderesse a en effet constaté que le procédé selon l'invention  
20 permettait d'obtenir des polyoléfines modifiées comportant des groupes acides ou anhydrides avec un taux de neutralisation élevé présentant une tenue en fondu particulièrement améliorée caractérisée par une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle (durcissement élongationnel ou DE) et par un MFI idéal (inférieur à une valeur donnée), tout en étant peu ou pas réticulées (c'est-à-dire.  
25 présentant un taux d'insolubles dans le xylène à 130°C inférieur au %). Par « durcissement élongationnel » selon cette variante de l'invention, on entend désigner une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle (exprimée en kPa.s) mesurée à l'état fondu (en particulier à 190°C pour les résines PE et à 230°C pour les résines PP), en fonction du temps (exprimé en s)  
30 et pour un gradient d'élongation (exprimé en s<sup>-1</sup>) de 1. En général, la viscosité élongationnelle des polyoléfines modifiées selon l'invention passe de moins de 20 à plusieurs centaines, voire à plus de 1000 kPa.s au bout de 2 à 3 s.

Cette combinaison de propriétés est exceptionnelle et est mise en rapport  
35 d'une part avec le fait que l'acide organique (I), qui joue le rôle de plastifiant à

fortes doses, est éliminé par réaction avec le sel inorganique (2) ; et d'autre part, avec une teneur accrue en agrégats ioniques.

Par conséquent, la présente invention concerne également les polyoléfines modifiées susceptibles d'être obtenues par un procédé tel que décrit ci-avant et  
5 comprenant des groupements acides ou anhydrides au moins partiellement neutralisés par des ions métalliques, et présentant :

- une teneur en insolubles dans le xylène à 130 °C inférieure à 1%
- une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle en fonction du temps
- 10 ▪ un MFI inférieur ou égal à 6 dg/min [polyoléfines modifiées (B2)].

La teneur en insolubles dans le xylène à 130°C peut être déterminée par toute méthode connue. Une méthode qui convient bien consiste à dissoudre 10g de la polyoléfine sous forme de granules dans 300 ml de xylène et de porter  
15 l'ensemble à reflux pendant 2h. La teneur en insolubles est inférieure à 1 % lorsque la solution obtenue est entièrement transparente (i.e. absence de zones de trouble).

Les polyoléfines modifiées selon l'invention possèdent un MFI inférieur ou égal à 6, voire à 5 dg/min. Toutefois, afin de rester aptes à la mise en œuvre,  
20 leur MFI sera généralement supérieur ou égal à 0,01 dg/min, voire à 0,1 dg/min.

Elles ont généralement en outre un taux de neutralisation des fonctions acides ou anhydrides supérieur ou égal à 40%, voire à 50% et, dans certains cas, à 70%. Ce taux de neutralisation est toutefois inférieur ou égal à 100%, généralement à 90%. Ce taux de neutralisation peut être mesuré par toute  
25 méthode connue. Une méthode qui donne de bons résultats consiste à analyser l'échantillon par IR avant et après neutralisation, tout en sachant que l'anhydride maléique greffé sous sa forme non hydrolysée présente une bande d'adsorption vers 1790 cm<sup>-1</sup>, l'anhydride maléique greffé sous sa forme hydrolysée en possède une vers 1725 cm<sup>-1</sup> et l'anhydride maléique greffé sous sa forme neutralisée, une  
30 vers 1580 cm<sup>-1</sup>.

Bien que ces résines présentent un taux de neutralisation élevé, leur teneur en cations est toutefois faible. Ainsi, pour un cation de nature donnée, elle est généralement inférieure ou égale à 1% en poids, voire à 0,8% en poids (par rapport au poids total de la polyoléfine modifiée). Cette teneur peut même dans  
35 certains cas être inférieure ou égale à 0,7% dans le cas des ions Na<sup>+</sup> et à 0,5% dans le cas des ions Zn<sup>++</sup>.

Les polyoléfines modifiées selon l'invention ont des propriétés voisines de celles des polyoléfines de base (qu'elles soient greffées ou non), et en particulier, une tenue en température et des propriétés cristallines (température de fusion (Tf) et de cristallisation notamment, mesurées par la technique DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ISO FDIS 11357-3 (1999), au deuxième passage et avec une vitesse de balayage de 10 K/min) très proches. Ceci implique que l'écart entre la Tf d'une résine greffée et de son homologue non greffée est généralement inférieur ou égal à 5 °C, voire à 3 °C. Partant de polyoléfines à base de propylène (PP) et/ou d'éthylène (PE), ceci implique généralement une Tf supérieure à 100 °C.

En outre, les polyoléfines modifiées selon l'invention présentent des propriétés mécaniques améliorées par rapport aux polyoléfines de base. Ainsi, dans le cas de polyoléfines modifiées à base de PP homopolymère, leur module en traction E (mesuré à 23°C selon la norme ISO 527-1) est généralement supérieur ou égal à 2000 MPa, et dans le cas de résines modifiées à base de HDPE (polyéthylène haute densité), un module supérieur ou égal à 1000 MPa. En outre, dans le cas des polyoléfines modifiées à base de PP homopolymère, on observe une nette amélioration de la résistance mécanique qui se traduit par une HDT (« Heat Distorsion Temperature » ou température de fléchissement sous charge mesurée selon la norme ISO 75-2 (9/1993)) supérieure ou égale à 120°C sous une charge de 0,45 MPa et supérieure ou égale à 60°C sous une charge de 1,8 MPa. Enfin, la tenue au fluage des polyoléfines modifiées est substantiellement améliorée par rapport à celle des résines de base; ainsi par exemple, lors de mesures effectuées à 80 °C et sous une charge de 5 MPa, les polyoléfines modifiées selon l'invention présentent généralement une déformation au bout de 100h qui est inférieure à celles des polyoléfines de base d'au moins 15%, voire d'au moins 20%, et même d'au moins 25%.

Les polyoléfines modifiées selon l'invention présentent également généralement une résistance à l'oxydation (mesurée selon le test PIO2) exceptionnelle. Le test PIO2 de résistance à l'oxydation consiste à :

- mettre 20 mg de résine sous forme de pastille,
- thermostatiser cette pastille à la température voulue (en particulier à 190 °C pour les polyoléfines à base de propylène et à 210 °C pour les polyoléfines à base d'éthylène) sous flux d'azote,
- démarrer la mesure au temps t0 sous flux d'oxygène,

- mesurer le temps requis (en minutes) pour que la résine commence à se dégrader (oxyder), c'est-à-dire. le temps requis pour l'apparition d'un exotherme.

Les polyoléfines modifiées à base de PP selon l'art antérieur ont un PIO2 inférieur à 60 min., alors que les polyoléfines à base de PP modifiées selon l'invention peuvent avoir un PIO2 supérieur ou égal à 60 min., dans certains cas même supérieur ou égal à 70 min., voire à 80 min. Dans le cas des polyoléfines à base de PE modifiées selon l'invention, celles-ci ont un PIO2 généralement supérieur ou égal à 50 min., voire à 60 min., voire même à 75 min.

A noter enfin que comme déjà évoqué précédemment, les polyoléfines modifiées selon l'invention présentent des propriétés organoleptiques ainsi qu'un jaunissement améliorés par rapport aux polyoléfines modifiées de l'art antérieur. En ce qui concerne ce dernier par exemple, le YI (« Yellow Index » ou indice de jaune mesuré selon les normes ASTM D-1925 et ASTM E-313) des polyoléfines selon l'invention est généralement inférieur ou égal à 40, voire à 30.

Les polyoléfines modifiées selon l'invention trouvent une application intéressante dans la préparation de mousses, notamment de mousses polypropylène et de mousses polyéthylène haute densité fabriquées par extrusion moussage. En particulier, les polyoléfines modifiées trouvent une application intéressante dans l'obtention d'objets façonnés par extrusion moussage, thermoformage ou soufflage, en particulier par soufflage 3D. Un autre domaine d'application est l'amélioration de l'adhésion dans les applications de compatibilisation, multicouches et de scellage.

Par ailleurs, les polyoléfines modifiées selon l'invention présentent également dans certains cas des propriétés adhésives supérieures à celles des polyoléfines greffées non modifiées. Ainsi par exemple, elles présentent une meilleure adhésion en présence d'huiles et de graisses et ce sur de nombreux substrats. La contrainte maximale mesurée dans un test d'adhérence (test selon la norme NFT 76-104) avec ces polyoléfines et des supports huileux (tôles d'acier par exemple) est en effet généralement au moins égale à 8 MPa et les ruptures observées sont généralement de type adhésif (selon la définition de la norme NFT 76-107). Par conséquent, ces polyoléfines conviennent bien en tant qu'adhésifs notamment dans des emballages de produits gras (alimentaires, cosmétiques...), dans les réservoirs et tuyauteries pour hydrocarbures (essence)... Dans le cas des polyoléfines modifiées à base de PP, l'adhésion sur des supports en Al (éventuellement traités en surface) est également améliorée

par rapport à celle des PP greffés non modifiés (c'est-à-dire que la contrainte maximale en test d'adhérence est également au moins égale à 8 MPa et les ruptures, adhésives).

5 La présente invention a également pour objet une composition polymérique qui présente de nombreux avantages par rapport aux compositions polymériques de l'art antérieur sans en présenter les inconvénients.

A cet effet, l'invention concerne une composition polymérique contenant  
(A) au moins un polymère, et  
(B) au moins une polyoléfine modifiée choisie parmi les polymères obtenus par  
10 le procédé conforme à l'invention [procédé (P)], tel que décrit précédemment [polyoléfines modifiées (B1)], et les polyoléfines modifiées susceptibles d'être obtenues par ledit procédé, telles que décrites précédemment [polyoléfines modifiées (B2)].

Ainsi, l'invention concerne une composition polymérique contenant  
15 (A) au moins un polymère, et  
(B) au moins une polyoléfine modifiée choisie parmi  
- les polyoléfines modifiées (B1), à savoir les polyoléfines greffées avec des groupes acides ou anhydrides, modifiées par un procédé selon lequel on neutralise au moins partiellement ces groupes avec au moins un agent  
20 neutralisant comprenant un sel organique (1) libérant un acide organique (I) lors de la neutralisation, et on fait réagir l'acide organique (I) issu de la neutralisation des polyoléfines greffées avec au moins un sel inorganique (2) [procédé (P)], et  
- les polyoléfines modifiées (B2), à savoir les polyoléfines modifiées  
25 susceptibles d'être obtenues par le procédé (P), comprenant des groupements acides ou anhydrides au moins partiellement neutralisés par des ions métalliques et présentant une teneur en insolubles dans le xylène à 130°C inférieure à 1%, une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle en fonction du temps, et un MFI inférieur ou égal à  
30 6 dg/min.

Le procédé (P) qui est utilisé pour synthétiser les polyoléfines modifiées (B1) des compositions selon la présente invention répond aux mêmes caractéristiques et préférences, à quelque niveau de préférence que ce soit, que celles du procédé (P) conforme à l'invention, qui est décrit depuis le  
35 paragraphe commençant par « A cet effet, la présente invention concerne un procédé pour la modification d'une polyoléfine greffée » jusqu'au paragraphe se



terminant par « Le stabilisant préféré est le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène ».

De même, les polyoléfines modifiées (B2) des compositions selon la présente invention répondent aux mêmes caractéristiques et préférences, à  
5 quelque niveau de préférence que ce soit, que celles des polyoléfines modifiées (B2) conformes à l'invention qui sont décrites depuis le paragraphe commençant par « Par conséquent, la présente invention concerne également les polyoléfines modifiées susceptibles d'être obtenues par un procédé tel que décrit ci-avant » jusqu'au paragraphe se terminant par « la contrainte maximale en test  
10 d'adhérence est également au moins égale à 8 MPa et les ruptures, adhésives ».

La polyoléfine modifiée est choisie de préférence parmi les polyoléfines modifiées (B1).

(A) peut être notamment :

- un polycondensat aromatique tel qu'un polyphthalamide, un polymère de la  
15 métaxylylènediamine, un polyamideimide, un polyester aromatique tel qu'un polyester à cristaux liquides, un polysulfone, un polyaryléthercétone, ou un polysulfure de phénylène ;
- un polyadduit tel qu'un polymère halogéné comme le PVC, le PVDC, le  
20 PVDF et le PTFE, un polyester vinylique, un polymère acrylique, un polymère du styrène tel que le polystyrène, un polymère d'un alcadiène tel que le polybutadiène, un polymère du styrène et d'un alcadiène tel que le caoutchouc SBS, un polymère du styrène, d'un alcadiène et d'une oléfine comme le caoutchouc EPDM.

(A) est de préférence une polyoléfine non fonctionnalisée c'est-à-dire. un  
25 polymère d'une oléfine non fonctionnalisé et, de manière particulièrement préférée, un polymère d'une oléfine linéaire non fonctionnalisé.

A titre d'exemple d'oléfines linéaires, on peut citer l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 1-hexène, le 1-octène et le 1-décène.

L'oléfine linéaire contient de préférence de 2 à 8 atomes de carbone, de  
30 manière particulièrement préférée de 2 à 6 atomes de carbone, et de manière tout particulièrement préférée de 2 à 4 atomes de carbone.

La polyoléfine non fonctionnalisée est sélectionnée de préférence parmi les  
homopolymères des oléfines précitées et parmi les copolymères de ces oléfines, en particulier les copolymères de l'éthylène ou du propylène avec un ou  
35 plusieurs comonomères.

Les comonomères sont avantageusement choisis parmi les oléfines décrites ci-dessus, parmi les dioléfinés comprenant de 4 à 18 atomes de carbone, telles que le 4-vinylcyclohexène, le dicyclopentadiène, le méthylène- et l'éthylidène-norbornène, le 1,3-butadiène, l'isoprène et le 1,3-pentadiène. De préférence, ils sont choisis parmi les oléfines linéaires ci-dessus.

La teneur pondérale en unités comonomériques dans la polyoléfine non fonctionnalisée de la composition selon l'invention est avantageusement inférieure à 50%, de préférence à 30% et de manière particulièrement préférée à 10% en poids.

A titre d'exemples de copolymères d'oléfine non fonctionnalisés, on peut citer les copolymères statistiques du propylène (> 90% en poids) et de l'éthylène (< 10% en poids), comme le copolymère ELTEX® KS.

La polyoléfine non fonctionnalisée est sélectionnée de manière particulièrement préférée parmi les homopolymères des oléfines précitées, de manière tout particulièrement préférée parmi les homopolymères de l'éthylène et les homopolymères du propylène, et de la manière la plus préférée parmi les homopolymères du propylène, comme le polypropylène ELTEX® HL.

Le poids de (A), rapporté au poids total de la composition, est supérieur avantageusement à 50%, de préférence à 75% et de manière particulièrement préférée à 85%.

Le poids de (B), rapporté au poids total de la composition, est supérieur avantageusement à 0,5%, de préférence à 1%, de manière particulièrement préférée à 2%.

Le poids de (B), rapporté au poids total de la composition, est inférieur avantageusement à 40%, de préférence à 20%, de manière particulièrement préférée à 10% et de manière tout particulièrement préférée à 6%.

La composition selon l'invention peut être préparée par tout procédé connu, notamment les procédés en solution, les procédés se déroulant dans un malaxeur, par exemple un malaxeur BRABENDER®, et les procédés se déroulant en extrudeuse, par exemple une extrudeuse PRISM®. De bons résultats sont habituellement obtenus si les compositions selon l'invention sont préparées par un procédé se déroulant en extrudeuse.

Les compositions selon l'invention peuvent éventuellement contenir en outre des additifs usuels des compositions polymériques, en particulier des additifs usuels des compositions de polyoléfiné, en une quantité allant de

préférence jusqu'à 10 %, de manière particulièrement préférée jusqu'à 5% en poids, rapporté au poids total de la composition.

5 A titre d'exemples de tels additifs usuels, on peut citer les antioxydants tels que les phénols encombrés stériquement, les lubrifiants, les matières de charge, les colorants, les agents nucléants, les agents anti-UV, les agents antiacides comme le stéarate de calcium, les agents de modification de la cristallinité comme les copolymères de l'éthylène et de l'acrylate de n-butyle ou de l'acrylate d'éthyle, les agents désactivateurs de métaux et les agents antistatiques.

10 Les compositions selon l'invention contiennent de préférence de 1 à 5% en poids, rapporté au poids total de la composition, d'un phénol encombré stériquement comme le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène et le pentaérythrityl tétrakis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionate).

15 La composition selon la présente invention présente un niveau global de propriétés nettement amélioré par rapport à celui des compositions de l'art antérieur. Cette nette amélioration résulte de l'ajout aux compositions polymériques, en particulier aux compositions contenant une polyoléfine non fonctionnalisée, d'une polyoléfine modifiée obtenue ou susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention. Les propriétés améliorées peuvent  
20 notamment être la tenue en fondu (augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle et faible MFI amélioré, tout en maintenant une faible teneur en polymère réticulé), ainsi que les propriétés mécaniques comme le module en traction. En outre, dans le cas de compositions de PP homopolymère additivées par aussi peu que quelques pour-cent (par exemple, 5%) en poids d'une  
25 polyoléfine modifiée à base de PP homopolymère, on a observé une nette amélioration de la résistance mécanique qui se traduit par un accroissement de près de 10°C de la température de fléchissement sous charge ; le comportement au test VICAT, la résistance à l'impact et la tenue au fluage sont eux aussi substantiellement améliorés. Enfin, la composition selon l'invention présente  
30 également dans certains cas des propriétés adhésives supérieures à celles des compositions à base de polyoléfine non fonctionnalisée et exemptes de polyoléfine modifiée. Ainsi par exemple, elles présentent une meilleure adhésion en présence d'huiles et de graisses et ce sur de nombreux substrats. Dans le cas de compositions contenant un PP non fonctionnalisé et un PP greffé selon  
35 l'invention, l'adhésion sur des supports en aluminium (éventuellement traités en

surface) est également améliorée par rapport à celle des compositions exemptes de PP greffé.

La présente invention a également pour objet un article fabriqué à base d'une composition polymérique qui présente de nombreux avantages par rapport  
5 aux articles de l'art antérieur sans en présenter les inconvénients.

A cet effet, l'invention concerne un article fabriqué en mettant en oeuvre une composition conforme à l'invention, telle que décrite précédemment.

Un premier choix préféré pour l'article selon l'invention est celui effectué  
10 parmi les fibres de verre, les fibres naturelles et les fils métalliques ensimés d'une couche de la composition, et les surfaces métalliques revêtues d'une couche de la composition.

Un second choix préféré pour l'article selon l'invention est celui effectué parmi les tubes, les films et les feuilles, les fibres et les mousses faits en la composition.

15 Les tubes sont avantageusement destinés à l'industrie pétrolière, à l'industrie du bâtiment ou à l'industrie automobile.

Les films peuvent être notamment des films alimentaires scellables en milieu gras ou des films imprimables avec des encres aqueuses.

Un troisième choix préféré pour l'article selon l'invention est celui d'une  
20 pièce d'un véhicule automoteur sélectionnée parmi les réservoirs à carburant, les tubulures à carburant, les pare-chocs et les tableaux de bord.

L'article conforme à l'invention présente de nombreux avantages. Il est habituellement de plus faible épaisseur ou plus léger que les articles de même nature de l'art antérieur. Il présente une résistance à la salissure, à la rayure, à  
25 l'abrasion et aux graffiti. Lorsque l'article selon l'invention est un film, celui-ci présente une résistance élevée à la déchirure et peut être collé en milieux souillés.

Finalement, un dernier aspect de l'invention prévoit l'utilisation de la composition conforme à la présente invention en tant qu'agent de  
30 compatibilisation et/ou de dispersion d'une polyoléfine avec un polymère ou une matière de charge qui est incompatible avec la polyoléfine.

A titre d'exemples de polymères incompatibles avec les polyoléfines, on peut citer les résines époxy, les résines fluorés et particulièrement le poly(fluorure de vinylidène), les polyamides et les polyesters.

De préférence, la composition selon l'invention est utilisée en tant qu'agent de compatibilisation et/ou de dispersion d'une polyoléfine dans une résine époxy.

Des matières de charge incompatibles sont par exemple des fibres  
5 naturelles, comme le lin, le chanvre, la jute et la cellulose, ainsi que les fibres de verre, le verre, la silice, le talc, le carbonate de calcium et le noir de carbone. Des substrats métalliques sont par exemple l'acier ou l'aluminium.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

10

**Exemple de référence 1 (non conforme à l'invention) et exemple 2 (conforme à l'invention) :** polyoléfines greffées à base de propylène (PP) neutralisées à l'acétate de Zn

On a utilisé :

15 une résine PRIEX<sup>®</sup> 20070, un polypropylène modifié chimiquement par SOLVAY. Il s'agit d'un PP greffé anhydride maléique à raison de 0.1 % en poids qui présente un MFI<sub>2.16 kg, 230 °C</sub> de 64 g/10min.  
des solutions d'acétate de Zn (Zn(Ac)<sub>2</sub>) et de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 200 g/l, en des quantités respectives de 3 équ.mol. (équivalents molaires par rapport au nombre de  
20 fonctions acides carboxyliques de la résine) pour le Zn(Ac)<sub>2</sub> et de 0 équ.mol (contre-exemple 1) et 2 équ.mol. (exemple 2) pour le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
une extrudeuse CLEXTRAL modèle BC 21 qui est une extrudeuse double vis co-rotative de diamètre 25 mm et de longueur 1000 mm (L/D = 40). Le fourreau est constitué de 10 zones (Z1 à Z10) indépendantes ainsi que d'une convergence et  
25 d'une filière.  
une vitesse des vis de 200 tr/min, un débit de 10 kg/h et le profil de température suivant : Z1 (alimentation de la résine): 70 °C ; Z2 : 170 °C ; Z3 (fusion) et Z4 (injection Zn(Ac)<sub>2</sub>): 200 °C ; Z5 à Z8 (réaction, dégazage à pression atmosphérique, réaction, dégazage sous vide à une consigne de 2 mbar): 240 °C ;  
30 Z9 : 230 °C ; Z10 : 220 °C ; convergence et filière : 220 °C  
des injecteurs haute pression pour l'injection respectivement du Zn(Ac)<sub>2</sub> en Z4 et du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en Z7, le cas échéant (exemple 2).

La viscosité élongationnelle des résines modifiées obtenues a été déterminée au moyen d'un rhéomètre commercialisé par RHEOMETRICS sous  
35 la dénomination RME (RHEOMETRICS ELONGATIONAL RHEOMETER FOR MELTS). L'échantillon (55x9x2 mm) a été obtenu par extrusion et a été soumis à une procédure de relaxation puis à la mesure de la variation, à 190 °C,

de la viscosité élongationnelle à l'état fondu (exprimée en kPa.s) en fonction du temps (exprimé en s) pour un gradient d'élongation (exprimé en  $s^{-1}$ ) de 1.

On a obtenu dans les deux cas (contre-exemple 1 et exemple 2), des résines présentant un durcissement élongationnel (la viscosité élongationnelle passant de 0 à plus de 1000 kPa.s au bout de 2 à 3 s).

En outre, la teneur en insolubles dans le xylène à 130 °C (déterminée par la méthode décrite ci avant) a été mesurée pour ces deux résines et est inférieure au %.

Le MFI (2.16 kg, 230 °C) est de 8.6 dg/min pour la résine issue du contre-exemple 1, et de 0,5 dg/min pour la résine issue de l'exemple 2. En outre, cette dernière présente un aspect plus blanc et une absence d'odeur d'acide acétique par comparaison avec la 1<sup>ère</sup>.

L'exemple de référence 1 a été répété en augmentant la dose de  $Zn(Ac)_2$  respectivement à des valeurs de 4 et 5 éq.mol., mais la valeur du MFI est restée sensiblement la même.

**Exemple de référence 3 et exemples 4 et 5 (conformes à l'invention) :**

polyoléfinés greffés à base de propylène (PP) neutralisés au lactate de Na (NaLac)

La même résine de départ et les mêmes paramètres expérimentaux qu'aux exemples précédents ont été utilisés. Toutefois, l'agent neutralisant était cette fois le NaLac (lactate de sodium : mélange de D- et L-isomère de chez ACROS : 256.4 ml de solution à 60 % en poids par litre de solution aqueuse), utilisé à raison de 5 éq.mol. Le  $Na_2CO_3$  a été utilisé à raison de 0 éq.mol (contre-exemple 3), 1 éq.mol. (exemple 4) et 2 éq.mol. (exemple 5). Le MFI (2,16 kg, 230°C) des résines modifiées obtenues était respectivement de 23,2 dg/min, 5 dg/min et 0,5 dg/min. Ces résines présentent toutes un durcissement élongationnel et ont une teneur en insolubles dans le xylène à 130. °C inférieure au %.

**Exemple de référence 6 et exemples 7 et 8 (conformes à l'invention):**

polyoléfinés greffés à base de propylène (PP) neutralisés à l'acétate de Zn

Ces exemples ont été entrepris avec des réactifs et des conditions opératoires identiques à celles des exemples 1 et 2.

Les quantités de réactifs utilisées ainsi que les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous :

Ex.	Zn(Ac) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Zn	N	MFI	T <sub>f</sub>	T <sub>c</sub>	PIO <sub>2</sub>	Odeur
C6	3,0	0	2	65	9,8	163	113	> 60	1
7	2,7	1,7	1,9	68	1,7	164	122	> 60	0
8	2,5	1,5	1,7	59	3,3	165	122	> 60	0

Dans ce tableau :

Zn(aussi)<sub>2</sub> est la quantité de Zn(aussi)<sub>2</sub> utilisée exprimée en éq.mol.

5 Idem pour Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Zn est la teneur en Zn de la résine modifiée mesurée par fluorescence X et exprimée en g /kg

N est le pourcentage de fonctions AM neutralisées mesurée par spectrométrie IR

le MFI est mesuré à 230°C, sous 2,16 kg et exprimé en dg/min

10 T<sub>f</sub> et T<sub>c</sub> sont respectivement les températures de fusion et de cristallisation mesurées par DSC

PIO<sub>2</sub> est la résistance à l'oxydation telle que définie précédemment

L'odeur : 0 = pas d'odeur; 1 = légère odeur ; 2 = odeur prononcée

15 Les résines issues de ces exemples présentent toutes un durcissement élongationnel et ont une teneur en insolubles dans le xylène à 130°C inférieure au %.

20 La résine issue de l'exemple 7 a fait l'objet de déterminations complémentaires : son module E vaut 2206 MPa, son YI 29,4, sa HDT 125°C sous 0,45 MPa et 64 °C sous 1,8 MPa (voir définitions et méthodes de mesure de ces paramètres ci avant), ainsi qu'une appréciation organoleptique favorable (tests de dégustation après macération d'eau dans des récipients à base des polyoléfines modifiées, par comparaison avec une eau de référence ; la mention favorable correspond à un goût nul ou faible).

25 Exemple de référence 9 et exemples 10 à 15 : polyoléfines greffées à base d'éthylène (PE) neutralisées au NaLac

30 Ces exemples ont été entrepris avec des réactifs et des conditions opératoires identiques à celles des exemples 3 à 5 mais avec comme résine de départ, une résine PRIEX® 12030 de SOLVAY. Il s'agit d'un HDPE greffé anhydride maléique à raison de 0,14 % en poids qui présente un MFI<sub>5 kg, 8/2, 190 °C</sub> de 30 g/10min.

Les quantités de réactifs utilisées ainsi que les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous :

Ex.	NaLac	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na	N	MFI	Tf	Tc	PIO <sub>2</sub>	Odeur
C9	0,5	0	-	-	20,0	-	-	-	-
10	0,5	1	-	-	2,4	-	-	-	-
11	0,75	1	-	-	2,4	-	-	-	-
12	1	1	-	-	2,5	-	-	-	-
13	0,5	1,5	-	-	1,8	-	-	-	-
14	0,5	1,6	1,4	64	1,4	135	113	> 60	0
15	0,4	0,5	0,7	43	4,3	135	113	> 60	0

Dans ce tableau :

NaLac est la quantité de NaLac utilisée exprimée en éq.mol.

5 Idem pour Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Na est la teneur en Na de la résine modifiée mesurée par fluorescence X et exprimée en g /kg

N est le pourcentage de fonctions AM neutralisées mesurée par spectrométrie IR le MFI est mesuré à 230°C, sous 5 kg et exprimé en dg/min

10 Tf et Tc sont respectivement les températures de fusion et de cristallisation mesurées par DSC

PIO<sub>2</sub> est la résistance à l'oxydation telle que définie précédemment

L'odeur : 0 = pas d'odeur; 1 = légère odeur ; 2 = odeur prononcée

15 Les résines issues des exemples 14 et 15 ont fait l'objet de déterminations complémentaires qui ont montré que :

- elles présentent toutes deux un durcissement élongationnel, ont une teneur en insolubles dans le xylène à 130°C inférieure au % ainsi qu'une appréciation organoleptique favorable
- elles ont respectivement un module E de 1009 et 1033 MPa et un YI de 27 et 22,9.

20 **Exemple 16 (conforme à l'invention) :** polyoléfine greffée à base de propylène (PP) neutralisée au lactate de sodium (NaLac)

25 On a utilisé comme résine de départ, une résine PRIEX<sup>®</sup> 20015, un polypropylène homopolymère modifié chimiquement par SOLVAY. Il s'agit d'un PP greffé anhydride maléique à raison de 0,05% en poids qui présente un MFI<sub>2,16kg,230°C</sub> de 15 g/10 min.



L'agent neutralisant était le NaLac (lactate de sodium : mélange de D- et L-isomère de chez ACROS : 256,4 ml de solution à 60 % en poids par litre de solution aqueuse), utilisé à raison de 5 éq.mol.

Le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été utilisé à raison de 2 équivalents molaires.

5 On a appliqué les mêmes paramètres expérimentaux que ceux appliqués pour les exemples précédents (cf. exemples 1 et 2 pour les détails).

Le MFI (2,16 kg, 230°C) de la résine modifiée ainsi obtenue était de 1 g/ 10 min et possédait une teneur en sodium de 0,88 g/kg. Sa température de fusion était de 167°C.

10 **Exemple de référence 17 (non conforme à l'invention) et exemple 18**

**(conforme à l'invention)** : composition comprenant un polypropylène non fonctionnalisé respectivement sans/avec additif polyoléfine greffée à base de propylène (PP) neutralisée au lactate de sodium (NaLac)

15 On a utilisé pour composition de référence, ci-après composition (CR17), une composition à l'état de granules, composée de polypropylène homopolymère ELTEX® P HL et d'un agent stabilisant phénol encombré stériquement (composition commercialisée par BP). Cette composition avait un MFI (2,16 kg, 230°C) de 2,5 g/10 min, une température de fusion de 161°C et une densité de 900 kg/m<sup>3</sup>.

20 On a préparé une composition conforme à l'invention, ci-après composition (CI18), composée de 95% en poids de la composition (CR17) et de 5% en poids de la polyoléfine greffée à base de PP neutralisée au NaLac synthétisée à l'exemple 16. A cet effet, on a utilisé une extrudeuse PRISM® double vis co-rotative de diamètre 15 mm et de longueur 24 cm (soit un rapport  
25 longueur sur diamètre de 16), dont le fourreau est constitué de 2 zones indépendantes (Z1 et Z2) ainsi que d'une convergence et d'une filière à trou. On a appliqué une vitesse des vis de 200 tr/min, un débit de 2 kg/h et le profil de température était le suivant : Z1 (zone d'alimentation) : 230°C ; Z2 : 230°C ; convergence et filière : 230°C.

30 **Test de traction à 23°C.** Ce test a été effectué selon les normes ISO 527-1 et 2 ; le vitesse du module était de 1 mm/min ; la vitesse d'essai était de 50 mm/min ; l'écartement entre les outillages était de 115 mm ; la course standard était de 50 mm ; le type d'éprouvette était le type ISO 1B (115) ; le tracteur de force était de type « traction de 1 kN – sans four » ; le capteur de course était un  
35 capteur NOHWICK Multisens et Traverse ; la température était de 23°C.

On a obtenu les résultats présentés dans le tableau suivant :

	Composition (CR17)	Composition (CI18)
Module 0,05-0,25% (en MPa)	1749	2127
Elongation au seuil (« yield », en %)	8,5	7,0
Contrainte au seuil d'écoulement (en MPa)	37,0	39,3
Contrainte à la rupture (en MPa)	14,9	24,3

Détermination de la température de fléchissement sous charge (HDT).

Cette détermination a été effectuée selon la norme ISO 75-2 (9/1993) sous une charge soit de 0,45 MPa, soit de 1,8 MPa. On a effectué une montée en  
 5 température de 120°C/h ; la précharge était de 50 g ; le fluide de transfert de chaleur utilisé était de l'huile au silicone ; on a utilisé des éprouvettes injectées, ébavurées et découpées à une longueur de  $120 \pm 10$  mm ; on a orienté les éprouvettes sur le côté ; la distance entre les supports était de  $100 \pm 2$  mm.

On a obtenu les résultats présentés dans le tableau ci-dessous :

	Composition (CR17)	Composition (CI18)
HDT sous une charge de 0,45 MPa (en °C)	110	119
HDT sous une charge de 1,8 MPa (en °C)	59	68

10 Test VICAT. On a effectué le test VICAT selon la norme ISO 306 (1987). Tant pour la mesure VICAT 10 N que pour la mesure VICAT 50 N, la pénétration était de 1 mm.

On a obtenu les résultats présentés dans le tableau ci-dessous :

	Composition (CR17)	Composition (CI18)
Température de ramollissement VICAT 10 N (en °C)	157	159
Température de ramollissement VICAT 50 N (en °C)	101	107

15 Détermination de la résistance à l'impact - Test du poids tombant instrumenté (PTI). On a effectué le test du PTI selon la norme ISO 7765-2. La température était de 23°C ; l'énergie et la vitesse théoriques du percuteur valaient respectivement 247,5 J et 4,43 m/s ; la masse du percuteur était de 25,24 kg ; la hauteur de chute était de 1 m ; les diamètres du percuteur et du support étaient respectivement de 20 et de 40 mm.

20 On a obtenu les résultats présentés dans le tableau ci-dessous :

	Composition (CR17)	Composition (CI18)
Force maximale (en N)	445	688
Déplacement à la force maximale (en mm)	3,3	5,2
Energie à la force maximale (en J)	0,78	1,73
Résilience (en J/mm)	0,47	0,87

Test de fluage. On a effectué ce test sous une contrainte de 10 MPa sur une éprouvette ISO1A et à une température de 23°C.

On a obtenu les résultats présentés dans le tableau ci-dessous :

	Composition (CR17)	Composition (CI18)
Module après 0,01 h (en MPa)	1756	1914
Module après 0,1 h (en MPa)	1420	1561
Module après 1 h (en MPa)	1113	1254
Module après 10 h (en MPa)	787	918
Module après 1 jour (en MPa)	680	807
Module après 100 h (en MPa)	548	652

- 5 **Exemple 19 (conforme à l'invention) :** polyoléfine greffée à base de propylène (PP) neutralisée au lactate de sodium (NaLac)

On a utilisé comme résine de départ, une résine PRIEX® 20093, un polypropylène homopolymère modifié chimiquement par SOLVAY. Il s'agit d'un PP greffé anhydride maléique à raison de 0,26% en poids qui présente une  
10 masse moléculaire moyenne en poids de 75000.

On a utilisé l'agent neutralisant NaLac et le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, en même quantité et de la même façon qu'à l'exemple 16.

On a également appliqué les mêmes paramètres expérimentaux que ceux appliqués pour les exemples précédents.

- 15 Le MFI (2,16 kg, 230°C) de la résine modifiée ainsi obtenue était de 1,4 g/ 10 min et possédait une teneur en sodium de 6,6 g/kg. Sa température de fusion était de 135°C.

- Exemple de référence 20 (non conforme à l'invention) et exemple 21 (conforme à l'invention) :** composition comprenant un polypropylène non  
20 fonctionnalisé respectivement sans/avec additif polyoléfine greffée à base de propylène (PP) neutralisée au lactate de sodium (NaLac)

On a utilisé comme composition de référence une composition (CR20) identique en tous points à la composition (CR17).

On a préparé une composition conforme à l'invention, ci-après composition (CI21), composée de 95% en poids de la composition (CR20) et de 5% en poids de la polyoléfine greffée à base de PP neutralisée au NaLac synthétisée à l'exemple 19.

Tests pour évaluer la cohésion et l'adhésion sur différents supports. Ces tests ont été effectués selon la norme NF T 76-104.

Les éprouvettes de cisaillement ont été préparées par pressage entre deux plaques en acier ou en aluminium (soit deux supports de nature différente), à une température de 230°C et sous une pression de 20 bars.

On a ensuite immergé les éprouvettes de cisaillement pendant 10 minutes dans un bain sulfochromique ou un bain alcalin.

On a enfin déterminé la contrainte à la rupture des éprouvettes de cisaillement dans un test de cisaillement effectué à l'aide d'une machine MTS 50LP équipée d'un capteur de 50 kN.

On a obtenu les résultats suivants :

Contrainte de rupture (en MPa) pour le couple support / bain =	Composition (CR20)	Composition (CI21)
Support en aluminium / Bain sulfochromique	1	7
Support en aluminium / Bain alcalin	0,4	4
Support en acier / Bain sulfochromique	2	7

## REVENDICATIONS

1 - Composition polymérique contenant

(A) au moins un polymère, et

(B) au moins une polyoléfine modifiée choisie parmi

- 5        - les polyoléfines modifiées (B1), à savoir les polyoléfines greffées avec des groupes acides ou anhydrides, modifiées par un procédé selon lequel on neutralise au moins partiellement ces groupes avec au moins un agent neutralisant comprenant un sel organique (1) libérant un acide organique (I) lors de la neutralisation, et on fait réagir l'acide organique (I)
- 10        issu de la neutralisation des polyoléfines greffées avec au moins un sel inorganique (2) [procédé (P)], et
- les polyoléfines modifiées (B2), à savoir les polyoléfines modifiées susceptibles d'être obtenues par le procédé (P), comprenant des groupements acides ou anhydrides au moins partiellement neutralisés par
- 15        des ions métalliques et présentant une teneur en insolubles dans le xylène à 130°C inférieure à 1 %, une augmentation exponentielle de la viscosité élongationnelle en fonction du temps, et un MFI inférieur ou égal à 6 dg/min.

20        2 - Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polyoléfine modifiée est choisie parmi les polyoléfines modifiées (B1).

      3 - Composition selon la revendication 2, caractérisé en ce que les polyoléfines modifiées (B1) sont des polyoléfines à base de propylène (PP) et/ou d'éthylène (PE) greffées à l'anhydride maléique.

25        4 - Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le sel organique (1), qui est mis en oeuvre dans le procédé de synthèse des polyoléfines modifiées (B1), est choisi parmi l'acétate de Zn et le lactate de Na.

      5 - Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que (A) est une polyoléfine non fonctionnalisée.

6 - Composition selon la revendication 5, caractérisé en ce que la polyoléfine non fonctionnalisée est sélectionnée parmi les homopolymères de l'éthylène et les homopolymères du propylène.

5 7 - Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le poids de (A), rapporté au poids total de la composition, est supérieur à 75%.

8 - Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le poids de (B), rapporté au poids total de la composition, est inférieur à 10%.

10 9 - Article fabriqué en mettant en oeuvre une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

15 10 - Article selon la revendication 9, qui est choisi parmi les fibres de verre, les fibres naturelles et les fils métalliques ensimés d'une couche de la composition, et les surfaces métalliques revêtues d'une couche de la composition.

11 - Article selon la revendication 9, qui est choisi les tubes, les films et les feuilles, les fibres et les mousses faits en la composition.

20 12 - Article selon la revendication 9, qui est une pièce d'un véhicule automoteur sélectionnée parmi les réservoirs à carburant, les tubulures à carburant, les pare-chocs et les tableaux de bord.

13 - Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 en tant qu'agent de compatibilisation et/ou de dispersion d'une polyoléfine avec un polymère ou une matière de charge qui est incompatible avec la polyoléfine.

reçue le 02/03/04



**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11 235 02


**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1. / 1.  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		S 2003/36	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		03.11394	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composition contenant un polymère et une polyoléfine greffée, et article fabriqué en mettant en oeuvre une telle composition			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> SOLVAY (Société Anonyme) Rue du Prince Albert, 33 B - 1050 BRUXELLES Belgique			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		WAUTIER	
<b>Prénoms</b>		Henri	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	Rue Louis Catala 19	
	<b>Code postal et ville</b>	7090	BRAINE-LE-COMTE (Belgique)
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		MANFREDI	
<b>Prénoms</b>		Dino	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	't Sijpje 3	
	<b>Code postal et ville</b>	3530	HOUTHALEN-HELCHTEREN (Belgique)
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		GAUTHY	
<b>Prénoms</b>		Fernand	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	Rue P. De Waet 38	
	<b>Code postal et ville</b>	1780	WEMMEL (Belgique)
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  SOLVAY (Société Anonyme)		Le 2 mars 2004 	

**PCT/EP2004/052364**





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**